

A23/348

-1- (WPAT)

AN - 93-216432/27

XRAM- C93-096041

TI - Purificn. of silicon in high purity - by heating molten silicon with inert gas plasma jet contg. water vapour, carbon di:oxide or oxygen

DC - E36 L03

PA - (KAWI) KAWASAKI STEEL CORP

PR - 91.11.21 91JP-305932

NUM - 1 patent(s) 1 country(s)

PN -- JP05139713 A 93.06.08 * (9327) 6p C01B-033/037

AP -- 91JP-305932 91.11.21

IC1 - C01B-033/037

AB - JP05139713 A

Melted Si is held in a vessel made (mainly) of silica, heated, sprayed by inert gas plasma jet using plasma torch with water vapour, CO2 or O2 as additive and supplied with inert gas from the bottom to purify Si.

USE/ADVANTAGE - High purity Si free from B is easily obtd. by this method.

In an example, 8 Kg of Si was melted in a quartz vessel at 1550 deg.C, sprayed with Ar plasma jet and supplied with 25 l/min. of Ar from the bottom to form high purity Si (B content of 1 ppmw) (Dwg.0/2)

(54) METHOD AND DEVICE FOR REFINING SILICON

(11) 5-139713 (A) (43) 8.6.1993 (19) JP

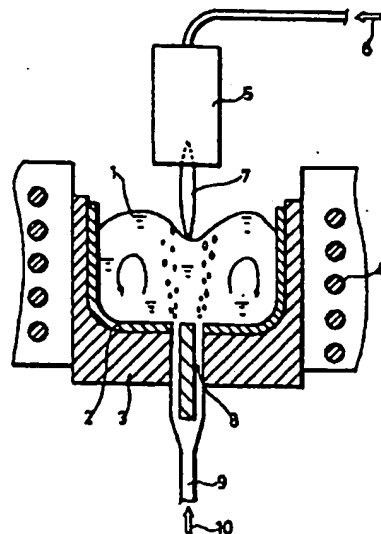
(21) Appl. No. 3-305932 (22) 21.11.1991

(71) KAWASAKI STEEL CORP (72) YASUHIKO SAKAGUCHI(3)

(51) Int. Cl.⁵ C01B33/037

PURPOSE: To reduce B content by ejecting plasma jet flow of an inert gas to a surface of a molten Si housed in a vessel made of a specific material and by blowing the inert gas from the bottom of the vessel.

CONSTITUTION: The vessel such as a quartz crucible 2 made of SiO_2 or mainly SiO_2 is heated by supplying current to an induction heating coil 4 to melt a raw Si. And a plasma jet 7 generated by exciting a plasma generating gas 6 with a plasma torch 5 is ejected to the surface of the molten Si 1 to keep high temp. A bottom blowing gas 10 made by mixing an oxidizing gas such as O_2 with the inert gas such as Ar is blown from the gas blowing opening 8 of the bottom of the quartz crucible 2 to stir the molten Si 1 and as a result, B is removed as an oxide and the high purity Si low in B content is obtained.



(51)Int. Cl.⁵
C01B 33/037

識別記号

庁内整理番号
6971-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 (全6頁)

(21)出願番号 特願平3-305932
(22)出願日 平成3年(1991)11月21日

(71)出願人 000001258
川崎製鉄株式会社
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番2
8号
(72)発明者 阪口 泰彦
千葉県川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技
術研究本部内
(72)発明者 荒谷 復夫
千葉県川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技
術研究本部内
(74)代理人 弁理士 小杉 佳男 (外1名)

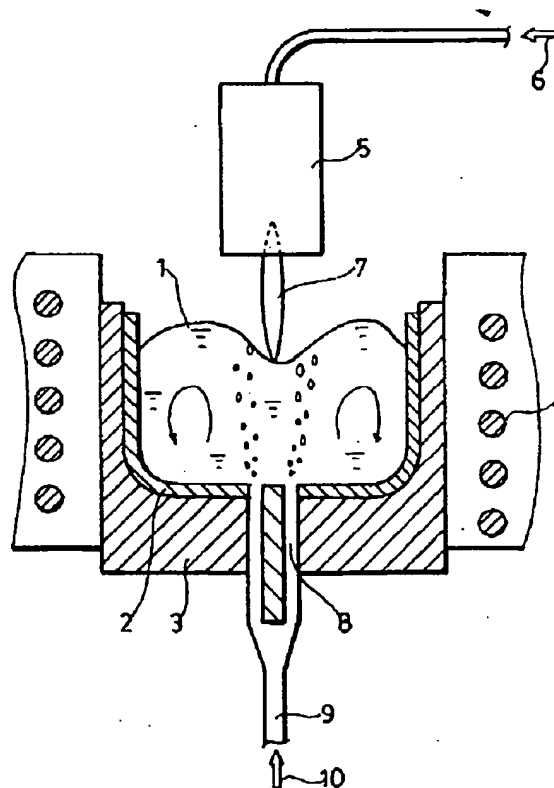
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンの精製方法及びその装置

(57)【要約】

【目的】 ボロン含有量の低い精製シリコンを、安価に、かつ量産する。

【構成】 シリカあるいはシリカを主成分とする容器内に熔融シリコンを保持し、該熔融シリコンの溶湯面に不活性ガスのプラズマガスジェット流を噴射するとともに、該容器の底部より不活性ガスを吹き込むことを特徴とするシリコンの精製方法、及びこの方法を実施するための熔融シリコンを保持するためのシリカあるいはシリカを主成分とする容器と、該容器の外側から該容器内の熔融シリコンに熱を与える加熱手段と、該容器内の熔融シリコンの溶湯面にプラズマガスジェット流を噴射するプラズマトーチと、該容器の底部にガスを吹き込む羽口とを備えたことを特徴とするシリコンの精製装置。プラズマ用及び底部吹込用不活性ガスに、水蒸気、二酸化炭素又は酸素を添加することが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカあるいはシリカを主成分とする容器内に熔融シリコンを保持し、該熔融シリコンの溶湯面に不活性ガスのプラズマガスジェット流を噴射するとともに、該容器の底部より不活性ガスを吹き込むことを特徴とするシリコンの精製方法。

【請求項2】 プラズマガスとして用いる不活性ガスに、水蒸気、二酸化炭素又は酸素を添加することを特徴とする請求項1記載のシリコンの精製方法。

【請求項3】 容器の底部より吹き込むガスとして用いる不活性ガスに、水蒸気、二酸化炭素又は酸素を添加することを特徴とする請求項1又は2記載のシリコンの精製方法。

【請求項4】 熔融シリコンを保持するためのシリカあるいはシリカを主成分とする容器と、該容器の外側から該容器内の熔融シリコンに熱を与える加熱手段と、該容器内の熔融シリコンの溶湯面にプラズマガスジェット流を噴射するプラズマトーチと、該容器の底部にガスを吹き込む羽口とを備えたことを特徴とするシリコンの精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主に太陽電池に用いるボロン含有量の低い高純度シリコンの、製造方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】太陽電池に使用するシリコン中の磷、ボロン、炭素、鉄、アルミニウム、チタンなどの不純物は、所要の半導体特性を確保するためには1ppmw以下にする必要がある。また、太陽電池が広く利用されるためには、このシリコンを安価に量産する必要がある。

【0003】従来、太陽電池用シリコンとしては半導体用のシリコンが用いられてきたが、高価なためにより安価な製造法が検討されている。その中で、粗製シリコンを原料としてこれを精製する方法がいろいろと提案されているが、ボロンはシリコンから最も除去しにくい元素であるため、その方法は限られている。例えば、特開昭63-218506号公報ではプラズマを用いて精製する方法が、また、本発明者らによる特願平2-322320号には、反応容器底部から酸化性ガスを含む混合ガスを吹き込んで原料シリコンを精製する方法が提案されている。

【0004】特開昭63-218506号公報に開示された方法は、シリカの容器に保持された熔融シリコンに高温のプラズマを照射することによって、容器からシリコン中に供給される酸素とボロンとが反応して、ボロンが酸化物として除去される方法である。さらに、プラズマガス中に酸素を添加するとシリコン浴中の酸素ポテンシャルを高め、ボロンの除去を有利に進めることができる。しかし、ボロンの除去反応はプラズマフレームが浴

面にあたっている高温領域だけで進行し、さらに、添加できる酸素量もガス中の0.05体積%が限界であり、工業装置とした場合はプラズマ装置を多数取り付ける必要がある。このため、電力の多量消費は避けられず精製コストが高くなることや、反応が浴面に進むため、処理量が大きくなると浴の攪拌が十分におこなえず反応が十分に進まない、という問題があった。

【0005】一方、特願平2-322320号に示した方法は、底部にガス吹き込み羽口を有するシリカの容器に熔融シリコンを保持し、羽口からアルゴンなどの不活性ガスを吹き込むことによりシリコン浴を攪拌し、ボロンと容器の酸素とを反応させボロンを速かに除去するものである。この方法においても、不活性ガスに水蒸気、二酸化炭素、酸素などの酸化性ガスを添加して酸素ポテンシャルを高めると、ボロンの除去が有利に進行する。しかし、容器底部からガスを吹き込むだけの場合は、浴の攪拌はプラズマ照射よりよいが、容器の耐久性の点から浴全体の温度をプラズマ照射時の浴表面のように2000℃以上にすることができず、1600～1700℃でボロン除去反応をさせるためにボロンの除去に時間がかかるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の問題点を解決し、ボロン含有量の低い高純度のシリコンを、短時間に、安価に、大量に製造する技術を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するために、シリカあるいはシリカを主成分とする容器内に熔融シリコンを保持し、該熔融シリコンの溶湯面に不活性ガスのプラズマガスジェット流を噴射するとともに、該容器の底部より不活性ガスを吹き込むことを特徴とするシリコンの精製方法を提供するもので、プラズマガス及び/又は容器の底部より吹き込むガスとして用いる不活性ガスに、水蒸気、二酸化炭素又は酸素を添加することが好ましく、また、本発明は上記方法を実施するために、熔融シリコンを保持するためのシリカあるいはシリカを主成分とする容器と、該容器の外側から該容器内の熔融シリコンに熱を与える加熱手段と、該容器内の熔融シリコンの溶湯面にプラズマガスジェット流を噴射するプラズマトーチと、該容器の底部にガスを吹き込む羽口とを備えたことを特徴とするシリコンの精製装置を提供するものである。

【0008】

【作用】図2にボロン酸化物の蒸気圧の温度による影響を示す。1600℃(1873K)ではBOの蒸気圧は 10^{-1} atmであるのに対して2000℃(2273K)では 10^{-5} atmとなり、高温ほどボロンが除去しやすいことがわかる。本発明は、シリコン浴面に不活性ガスによるプラズマガスジェット流を噴射することによ

って浴面を高温に保持するとともに、容器底部から不活性ガスを吹込むことによってシリコン浴の攪拌を促進する。この結果、高温のシリコン浴面がボロン除去の反応領域となり、底部からのガス吹込みによる攪拌によって酸素供給源となるシリカあるいはシリカを主成分とする容器からの酸素のシリコンへの溶け込みを容易にし、さらに、反応領域となるシリコン浴面への酸素の供給が促進され、その結果、ボロンの除去が有利となる。

【0009】さらに、プラズマ発生用や容器底部吹込用の不活性ガスに、水蒸気、二酸化炭素又は酸素を添加すると、シリコン浴内の酸素ポテンシャルが増大する。この場合も、浴面温度が高いこと及びシリコン浴の攪拌が大きいことは、酸素のシリコンへの溶解を促進しシリコン浴中の酸素ポテンシャルを大きくする。この結果、ボロン除去が有利に進む。

【0010】これらの結果より、本発明によれば原料シリコンからのボロンの除去を迅速に行うことができる。本発明方法において、不活性ガスとしては例えばアルゴンが好適に用いられ、水蒸気、二酸化炭素、酸素は2種以上混合して不活性ガスに添加することができ、これ等のガスの添加量は原料シリコンの純度等の操作条件を勘案して適宜決定される。

【0011】また、本発明装置における加熱手段としては、例えば誘導加熱コイルが好適に用いられる。

【0012】

【実施例】図1に本発明のシリコン精製装置の実施例の一部断面縦断面概要図を示す。図1において、熔融シリコン1は石英るつぼ2内に保持され、るつぼの外周が断

熱ライニング3で囲まれており、断熱ライニングの外側にシリコンを熔融状態で保持するための誘導加熱コイル4が装着されている。

【0013】熔融シリコン1の上方にプラズマトーチ5が備えられており、プラズマ発生用ガス6を励起しプラズマジェット7を発生させ、熔融シリコン1の浴面に噴射する。プラズマ発生用ガスには、アルゴンなどの不活性ガスに必要に応じて水蒸気、二酸化炭素、酸素の酸化性ガスが添加される。石英るつぼ2の底部にはガス吹込み羽口8が設けられ、底部吹込みガス導入口9を通して羽口から熔融シリコン内に底部吹込みガス10が吹込まれる。吹込まれるガスには、アルゴンなどの不活性ガスに必要に応じて、水蒸気、二酸化炭素、酸素の酸化性ガスを添加したものをを用いる。

【0014】上記シリコン精製装置を用い、原料シリコン8kgを石英るつぼ内で誘導加熱により1550℃に加熱溶解し、30kWのアークプラズマトーチでプラズマ発生用ガスにアルゴン15リットル/minを含有するガスを用いてプラズマジェットを発生させ、シリコン浴表面から50mmの位置より吹付けた。一方、底部羽口よりアルゴン25リットル/minを含有するガスを吹込んだ。

【0015】原料として用いたシリコン中のボロン含有量は25ppmwで、ボロン含有量が1ppmwになるまで処理した。表1に比較例及び実施例における処理時間を示す。

【0016】

【表1】

| | プラズマ発生用ガス | 底部吹込み用ガス | 処理時間(分) |
|------|---------------------------|---------------------------|---------|
| 比較例1 | Ar | — | 1500 |
| 比較例2 | Ar + 9% H ₂ O | — | 800 |
| 比較例3 | Ar + 0.05% O ₂ | — | 1100 |
| 比較例4 | Ar + 4% CO ₂ | — | 1100 |
| 比較例5 | — | Ar | 2100 |
| 比較例6 | — | Ar + 5% H ₂ O | 1200 |
| 比較例7 | — | Ar + 0.03% O ₂ | 1700 |
| 比較例8 | — | Ar + 2% CO ₂ | 1600 |
| 実施例1 | Ar | Ar | 580 |
| 実施例2 | Ar + 9% H ₂ O | Ar | 190 |
| 実施例3 | Ar | Ar + 5% H ₂ O | 440 |
| 実施例4 | Ar + 9% H ₂ O | Ar + 5% H ₂ O | 170 |
| 実施例5 | Ar + 15% H ₂ O | Ar + 15% H ₂ O | 110 |
| 実施例6 | Ar + 0.05% O ₂ | Ar | 480 |
| 実施例7 | Ar | Ar + 0.03% O ₂ | 530 |
| 実施例8 | Ar + 4% CO ₂ | Ar | 460 |
| 実施例9 | Ar | Ar + 2% CO ₂ | 520 |

【0017】〔比較例〕プラズマ噴射のみを行なったのが比較例1～4で、比較例1はプラズマ発生用ガスにアルゴンを用い、比較例2～4はアルゴンにそれぞれ9% (容積%、以下同じ) の水蒸気、0.05%の酸素、4%の二酸化炭素を添加したときの結果である。

【0018】石英るつぼ底部からガス吹込みのみを行なったのが比較例5～8で、比較例5は吹込み用ガスにアルゴンを用い、比較例6～8はアルゴンにそれぞれ5%の水蒸気、0.03%の酸素、2%の二酸化炭素を添加したときの結果である。

〔実施例1〕プラズマ発生用ガス及び底部吹込み用ガスにアルゴンを用いた。比較例1や比較例5に比べて処理時間が1/2以下に低減できた。

〔実施例2～5〕プラズマ発生用ガス、及び/又は底部吹込み用ガスのアルゴンに水蒸気を添加した。水蒸気添加によりボロン除去速度はより大きくなることがわかる。また、水蒸気の添加量を15%にしてもシリコン浴面に酸化物の膜はできなかった。

〔実施例6～9〕実施例6、7は酸素を添加、実施例8、9では二酸化炭素を添加した。これらのガスの添加によりボロンの除去速度は大きくなることがわかった。

【0019】また、ボロン含有量を25ppmwから1ppmwまで低減するのに、比較例1ではプラズマ電力消費が750kWhであるのに対し実施例1では290

kWhに低減した。

【0020】

【発明の効果】本発明により、安価な粗製シリコンを出発原料としてボロン含有量の低い高純度シリコンを短時間で安価に量産することができ、従来の高価な半導体用シリコンを用いていた太陽電池の低コスト化が可能となる。これによって太陽電池の利用を大きく進展させることができ、社会的にも多大の貢献をもたらす。

【図面の簡単な説明】

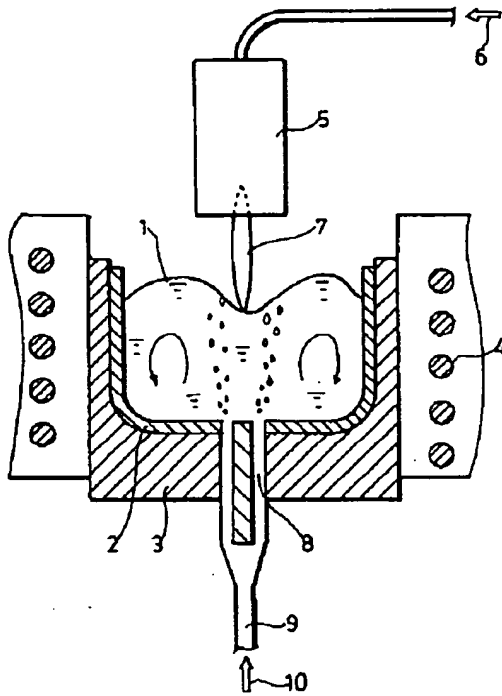
【図1】本発明装置の実施例を示す一部断面縦断面概要図である。

【図2】ボロン酸化物の蒸気圧の温度に対する影響を示すグラフである。

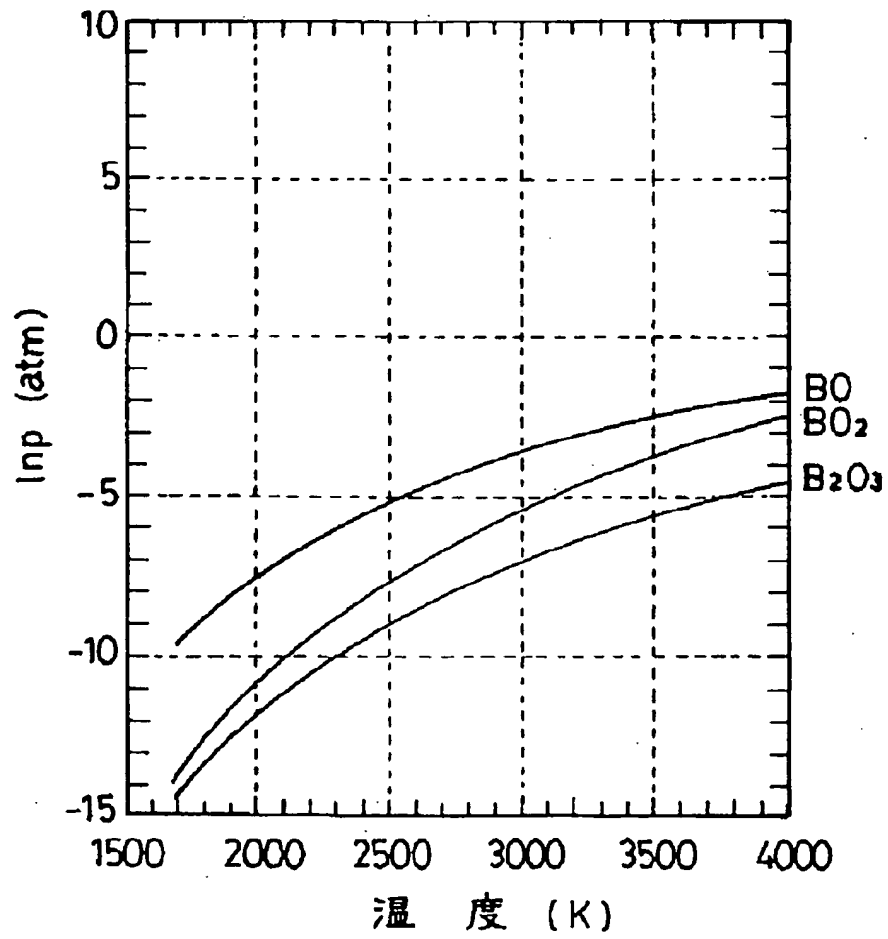
【符号の説明】

- 1 溶融シリコン
- 2 石英るつぼ
- 3 断熱ライニング
- 4 誘導加熱コイル
- 5 プラズマトーチ
- 6 プラズマ発生用ガス
- 7 プラズマジェット
- 8 ガス吹込み羽口
- 9 底部吹込み用ガス導入口
- 10 底部吹込ガス

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 湯下 憲吉
千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技
術研究本部内
- (72)発明者 馬場 裕幸
千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技
術研究本部内